Wöhler



Über

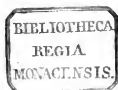
das Titan.

Von

F. Wöhler.

Aus dem vierten Bande der Abhandlungen der Königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen.

Göttingen,
in der Dieterichschen Buchhandlung.
1850.



Die schönen kupferfarbenen Würfel von Titan, deren Bildung in den Hohöfen so häufig beobachtet wird, sind nicht das, wofür man sie bis jetzt gehalten hat, sie sind nicht ein einfacher, sondern sie sind ein zusammengesetzter Körper. Sie bestehen aus einer Verbindung von Cyantitan mit Stickstofftitan, zusammengesetzt nach der Formel $TiC^2N + Ti^3N$. Diese Zusammensetzung wird durch die folgenden Thatsachen bewiesen:

Erhitzt man die Würfel in trocknem Chlorgas, so bilden sie bekanntlich liquides Titanchlorid, zugleich aber sublimirt sich in reichlicher Menge ein sehr flüchtiger Körper in kleinen, citrongelben Krystallen. Diese Krystalle sind eine Verbindung von Titanchlorid mit Cyanchlorid. Von Wasser werden sie unter Erhitzung aufgelöst, und diese Lösung besitzt, nachdem man durch Quecksilber das freie Chlor daraus weggenommen hat, den eigenthümlichen, so heftigen Geruch des Cyanchlorids, welches davon abdestillirt werden kann [1]).

Schmilzt man Titanwürfel als feines Pulver mit Kalihydrat, so entwickelt sich Ammoniakgas unter Bildung von titansaurem Kali.

Glüht man die zerriebenen Würfel in einem Porzellanrohr in einem Strom von Wasserdampf, so findet, wie schon Regnault beobachtete, eine reichliche Wasserstoffgas-Entbindung statt, aber leitet man dabei das Gas durch abgekühltes Wasser, so nimmt dieses den Geruch nach Ammoniak und nach Blausäure an, beide ausserdem leicht nachweisbar durch alle ihnen eigenthümlichen Reactionen.

1) Dass George, der Entdecker des Titanchlorids, dieser Krystalle nicht erwähnt, ist kein Beweis, dass er sie nicht erhielt, sondern ein Beweis, dass er sie nicht beachtete.

Wendet man zu diesem Versuche die Würfel unzerrieben an, so behält die entstehende Titansäure die Form abgerundeter Würfel. Aber betrachtet man sie bei ungefähr 300facher Vergrösserung, so erkennt man, dass sie aus einer Aggregation von zum Theil sehr wohl ausgebildeten, glänzenden Krystallen bestehen, und diese Krystalle haben merkwürdigerweise die Form des Anatas. Es sind spitze Quadratoctaëder meist mit starker Querstreifung der Flächen, von starkem diamantähnlichem Glanz, theils farblos, meist aber von nelkenbrauner Farbe; kurz es ist künstlicher Anatas mit allen Eigenthümlichkeiten dieses seltenen Minerals.

Die Feststellung der quantitativen Zusammensetzung der Würfel bot mancherlei Schwierigkeiten dar und veranlasste anfangs manchen fruchtlosen Versuch. Sie wurden zunächst aus den Eisen- und Gestellsteins-Massen, worin sie in den Hohöfen vorzukommen pflegen, durch Behandlung mit concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure und Schlämmen ausgeschieden und zuletzt durch concentrirte Flusssäure sorgfältig von fremder Beimengung gereinigt. Aber in diesem anscheinend reinen Zustande enthalten sie noch Graphitblättchen mechanisch eingemengt, und selbst auf den scheinbar reinsten bemerkt man unter starker Vergrösserung hier und da noch eisenschwarze Parthien von glänzenden Graphitblättchen aufsitzend, die nicht zu entfernen sind.

Bei einem Versuche, wobei 1,4105 Grm. ausgelesener Würfel in luftfreiem trocknem Chlorgas verbrannt und bis zur völligen Erschöpfung geglüht wurden, blieb 0,025 oder 1,772 Procent eines lockeren, schwarzen Rückstandes, indem ausser dem liquiden Chlorid zugleich ein starkes Sublimat von krystallisirtem Titanchlorid-Cyanid erhalten wurde. Wasser zog aus dem schwarzen Rückstand 0,012 oder 0,85 Proc. eines zerfliesslichen Salzes aus, welches aus Chlorcalcium mit einer Spur Chlorkalium bestand. Der unlösliche schwarze Rückstand wog 0,013 oder 0,921 Proc. und bestand aus mikroskopischen glänzenden Graphitblättchen.

Ich war anfangs geneigt, die Chlor-Cyan-Bildung überhaupt solchem bloss eingemengten Kohlenstoff zuzuschreiben und die eigentliche Substanz der Würfel für blosses Stickstofftitan zu halten. Allein mehrfache Versuche, durch Erhitzen eines innigen Gemenges von dem gleich zu beschreibenden Stickstofftitan mit fein zerriebenem Roheisen-Graphit oder mit Zuckerkohle in trock-

nem Chlorgas das so characteristische Titan-Cyanchlorid hervorzubringen, gaben keine Spur von diesem Körper. Hieraus ging also hervor, dass die Würfel zwar ungefähr 1 Procent Graphit als unwesentliche Einmengung, zugleich aber noch Kohlenstoff in Form von Cyan enthalten müssen.

Zur Bestimmung des Titangehaltes wurden drei analytische Versuche gemacht:

a. 1,6745 Grm. zerriebener, durch Schlämmen des Pulvers möglichst von Graphit befreiter Würfel wurden in einem Platinschiff in einem langsamen Strom von Sauerstoffgas verbrannt. Die Masse verglimmte mit weissem Feuer. Die gebildete Titansäure war in Folge dieser starken Verbrennungshitze sehr zusammengesintert und liess daher eine unvollständige Verbrennung vermuthen. Sie wurde daher zum zweiten Mal in einem Sauerstoffstrom geglüht, und da sie dadurch an Gewicht noch zugenommen hatte, so wurde sie hierauf fein zerrieben und in einem Platintiegel über der Spirituslampe unter Luftzutritt einer sehr lange dauernden Glühhitze ausgesetzt, so lange bis sie nicht mehr an Gewicht zunahm. Sie war hell zimmtbraun und wog nun 2,133 Grm., entsprechend 76,58 Procent Titan in den Würfeln [1]).

b. 2,948 Grm. ausgesuchter, sehr fein zerriebener Würfel wurden bei starker Glühhitze in einem Porzellanrohr auf einem Porzellanschiff in einem lange anhaltenden Strom von Wasserdampf oxydirt. Die gebildete Titansäure wog 3,764 Grm., entsprechend 76,76 Proc. Titan in den Würfeln.

c. 1,00 Grm. ausgesuchter ganzer Würfel wurden in einem Platintiegel in glühend schmelzendem zweifach-schwefelsaurem Kali aufgelöst. Die Oxydation geht auf diese Weise sehr rasch unter reichlicher Entbindung von schwefliger Säure vor sich, anfänglich unter Abscheidung eines leichten Schaumes von Graphit, der aber nach und nach ebenfalls verschwindet. Die vollkommen weisse Masse wurde in vielem lauem Wasser gelöst, die Lösung mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag vollständig gewaschen und nach dem Trocknen geglüht. Er wog 1,355 Grm., entsprechend 81,47 Proc. Titan. Da hier mit Wahrscheinlichkeit ein Rückhalt von Schwefelsäure und Kali zu vermuthen war, so wurde diese Titansäure mit grösster Sorgfalt durch Dige-

1) Das Atomgewicht des Titans zu 301,55 genommen.

stion mit concentrirter Schwefelsäure wieder aufgeschlossen, die Masse in Wasser gelöst und wieder mit Ammoniak gefällt und gewaschen. Sie wog nun nach dem Glühen, wobei sie unter Ammoniakgeruch verglimmte und bräunlich wurde, 1,305 Grm., entsprechend 78,46 Proc. Titan in den Würfeln.

Das Mittel aus diesen drei Versuchen ist 77,26 Proc. Titan.

Zur Bestimmung des Stickstoffgehaltes wurde der Versuch gemacht, sehr fein geriebenes Würfelpulver wie bei einer organischen Analyse mit Natronkalk zu glühen und den Stickstoff als Platinsalmiak zu bestimmen. Allein die Zersetzung ging auf diese Weise nur sehr unvollständig vor sich. Eben so wenig gelang es, das bei der Oxydation der Würfel in Wasserdampf entstehende Ammoniak auf diese Weise vollständig zu bestimmen, offenbar weil in der starken Glühhitze im Porzellanrohr zu viel Ammoniak wieder zersetzt wurde. Die Bestimmung des Stickstoffs als Ammoniak durch Schmelzen mit Kalihydrat misslang ebenfalls, weil das Glasgefäss noch vor der vollständigen Oxydation des Würfelpulvers durch das Kalihydrat durchfressen wurde.

Es wurde daher der Versuch gemacht, den Stickstoff durch Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali frei zu machen und als Gas aufzusammeln, was vollkommen gelang. Ausgesuchte, sehr fein zerriebene Würfel wurden in einer kleinen Retorte durch Zusammenschmelzen mit dem zuvor glühend geschmolzenen Salz aufgelöst. Der Hals der Retorte war mit Asbest, der mit concentrirter Kalilauge benetzt war, locker ausgefüllt. Zur vollständigen Wegnahme aller Kohlensäure und schwefligen Säure wurde er mit einer Röhre verbunden, die mit Stückchen von Kalihydrat gefüllt war. An dieser Röhre befand sich, nach Art der früheren Stickstoff-Bestimmungsmethode bei der organischen Analyse, eine Gay-Lussacsche Ableitungsröhre, durch die das Gas in einem graduirten Rohr über Quecksilber aufgesammelt wurde.

0,376 Grm. Würfel gaben 58,5 Cubikcentimeter Stickgas bei 17°.C. und 753$^{mm.}$ Druck, = 54,57C.C. bei 0° und 760$^{mm.}$ Druck, = 0,0688 Grm. oder 18,30 Procent Stickstoff.

Es blieb nur noch die directe Bestimmung des als Cyan in den Würfeln enthaltenen Kohlenstoffs übrig. Bei der einen Titan-Bestimmung, durch Verbrennung der Würfel in Sauerstoffgas, wurde die gebildete Kohlensäure in einem Kaliapparat aufgesammelt. Von 1,6745 Grm. Würfel wurden 0,200

Kohlensäure erhalten, entsprechend 3,26 Proc. Kohlenstoff. Allein da es sich zeigte, dass bei diesem Versuch die Verbrennung nur unvollständig statt gefunden hatte, so hatte diese Zahl nur in sofern Werth, als sie eine weitere Bestätigung war, dass die Würfel ausser dem Graphit noch chemisch gebundenen Kohlenstoff enthalten.

Die Würfel haben die auffallende Eigenschaft, als Pulver mit den Oxyden von Kupfer, Blei und Quecksilber gemengt und erhitzt, mit starker, funkensprühender Feuererscheinung und unter Reduction jener Metalle zu verbrennen. Die Wärme-Entwicklung hierbei steigert sich zur Weissglühhitze und ist so gross und so momentan, dass selbst das Kupfer in einer Glasröhre zu Kugeln zusammenschmilzt. Eben so heftig verbrennen sie als Pulver mit chlorsaurem Kali.

Diese leichte Oxydation konnte zu einer sicheren Bestimmung des Kohlenstoffs benutzt werden. Nach mehreren Versuchen zeigte es sich, dass das Bleioxyd, wegen seiner leichten Schmelzbarkeit, das geeignetste Mittel zur vollständigen Verbrennung war. Es wurde in Gestalt von schwach geglühter, halb zersetzter, vollkommen kohlensäurefreier Mennige angewendet und, zur Mässigung der Verbrennung, in sehr grossem Ueberschuss mit dem sehr feinen Würfelpulver gemengt. Die Verbrennung geschah, wie bei einer organischen Analyse, in einem Glasrohr und mit Anwendung zweier Kaliapparate.

0,802 Grm. ausgesuchter Würfel gaben 0,134 Grm. Kohlensäure = 4,56 Procent Kohlenstoff, den als Graphit darin enthaltenen Kohlenstoff mit eingerechnet.

Nach diesen Analysen enthalten die Würfel in 100 Theilen, mit Vernachlässigung der kleinen, unwesentlichen, wahrscheinlich variirenden Menge von Calcium- und Kalium-Verbindung:

Titan	77,26
Stickstoff	18,30
Kohlenstoff	3,64
Graphit	0,92
	100,12

Geht man von dem Titangehalt aus und nimmt das Fehlende als Kohlenstoff und Stickstoff, so machen diese zusammen 22,74 aus, was mit der di-

rect gefundenen gemeinschaftlichen Menge = 22,86 nahe genug übereinstimmt. Und bestimmt man, nach der gefundenen Titan- und Kohlenstoff-Menge, den Stickstoffgehalt indirect aus dem Verlust, so beträgt er 18,18, was ebenfalls mit der directen Bestimmung = 18,30 hinreichend nahe stimmt.

Aus diesen Zahlen geht für die Zusammensetzung der Titanwürfel, nach Abzug des unwesentlichen, eingemengten Graphitgehaltes, die Formel $TiC^2N + 3Ti^3N$ hervor, nach welcher sie in 100 Theilen enthalten müssen:

Titan	78,00
Stickstoff	18,11
Kohlenstoff	3,89.

Das heisst sie bestehen in 100 Th. aus:

Titancyanür	16,21
Stickstofftitan	83,79.

Ich hoffe, dass es mir gelingt, diese beiden Verbindungen auch für sich darzustellen.

Man könnte vermuthen, dass die Würfel das C^2N in Form von sogenanntem Paracyan enthalten; allein da dieser Körper noch zu wenig genau untersucht ist, als dass man mit Überzeugung an sein Dasein glauben könnte, so würde diese Vorstellungsweise keinen grösseren Werth haben, als die andere, die dadurch, dass aus den Würfeln wirklich eine Cyanverbindung hervorgebracht werden kann, viel grössere Wahrscheinlichkeit für sich hat.

Was die Bildungsweise dieser Würfel betrifft, so halte ich es für unzweifelhaft, dass sie mit der in den Hohöfen schon so oft beobachteten Bildung von Cyankalium im Zusammenhang steht. Einige Versuche, die ich in dieser Hinsicht angestellt habe, scheinen diese Annahme vollkommen zu bestätigen.

Ein Gemenge von wasserfreiem Kaliumeisencyanür und Titansäure wurde in einem verschlossenen Tiegel über eine Stunde lang einer Hitze ausgesetzt, bei der Nickel schmilzt. Es wurde eine braune, ungeschmolzene, poröse Masse erhalten, aus der Wasser nur noch Spuren von Cyankalium auszog. Bei 300facher Vergrösserung betrachtet, erkannte man darin überall, untermengt mit metallischem Eisen, ein Netzwerk von kupferfarbenen, stark glänzenden, feinen, kurzen Prismen, die unzweifelhaft aus der Substanz der Wür-

fel bestanden. Bei Behandlung der Masse mit concentrirter Salzsäure wurde das Eisen unter heftiger Wasserstoff-Entwickelung aufgelöst, mit Zurücklassung eines braunen Pulvers, sehr ähnlich dem Pulver von zerriebenen Würfeln. Unter dem Mikroskop zeigte es sich als ein Gemenge von kupferfarbenen Nadeln mit einer schwarzen Substanz, nämlich Kohle. Beim Erhitzen an der Luft verglimmte es zu gelblicher Titansäure; beim Erhitzen mit Kupferoxyd verbrannte es mit Entwickelung von Weissglühhitze, indem das dabei reducirte Kupfer zu Kugeln schmolz. Beim Erhitzen mit Kalihydrat entwickelte es reichlich Ammoniakgas. Beim Erhitzen in Chlorgas gab es Titanchlorid und die Krystalle von Titan-Cyanchlorid in Menge, unter Zurücklassung von pulveriger Kohle.

Bei einem zweiten Versuch wurde dem obigen Gemenge, um vielleicht zur besseren Ausbildung von Krystallen eine schmelzende Masse zu erhalten, noch eine kleine Menge kohlensaures Kali zugesetzt. Es wurde eine schwarze blasige Schlacke erhalten mit einem grossen Eisenregulus, dessen Oberfläche gestrickt krystallinisch und theilweise mit kupferfarbenem Titan umgeben war, von dem sich aber weder im Innern noch in der Schlacke eine weitere Menge fand.

Die bis jetzt bezweifelte Angabe von Zincken [1]), dass die Titanwürfel in sehr hoher Temperatur flüchtig seien, habe ich bestätigt gefunden. Einige Gramm reiner Titanwürfel wurden in einem kleinen lutirten Porzellantiegel, der, umgeben und bedeckt von einer dicken Lage Kohlenpulver, in einem grösseren hessischen Tiegel stand, ungefähr eine Stunde lang Nickelschmelzhitze ausgesetzt. Die Würfel waren scheinbar unverändert geblieben, sie waren durchaus nicht zusammengesintert, aber etwas heller von Farbe und matter geworden. Unter dem Mikroskop zeigten sich die meisten Flächen matt und krystallinisch geworden, wie ein von Säure oberflächlich angegriffenes krystallinisches Metall; auch waren die Kanten nicht mehr so scharf wie zuvor. Dabei war die innere Seite des hessischen Tiegeldeckels kupferroth, wie verkupfert, geworden, zum Beweis, dass sich von den Würfeln ein Theil zu verflüchtigen angefangen hatte und gasförmig durch die Kohlenlage hindurch-

1) Poggendorff's Annal. 28. p. 160.

gegangen war. Der unglasirte Porzellantiegel war inwendig und auswendig schwarz geworden. Wahrscheinlich würde bei länger andauernder Hitze eine vollständige Verflüchtigung statt gefunden haben. Auch an den Würfeln, wie sie aus den Hohöfen kommen, sind zuweilen solche matte Flächen zu sehen, wie wenn nach ihrer Entstehung durch weitere Einwirkung der Hitze eine Verflüchtigung begonnen hätte.

Die Würfel, die mir zu dieser Untersuchung dienten, stammten alle aus dem Hohofen zu Rübeland am Harz, worin neuerlich, wie Hr. Blumenau schätzt [1]), eine Titanmasse von wenigstens 80 Pfund gefunden worden ist. Sie füllten theils gangartige Spalten in der Quarzmasse des Bodensteins aus, theils waren sie in Massen von metallischem Eisen enthalten. Ich habe nicht Gelegenheit gehabt, Würfel aus anderen Hohöfen, namentlich nicht solche, die in Schlacken vorkommen, zu untersuchen; allein es ist wohl nicht zu zweifeln, dass sie in der Zusammensetzung immer identisch sind.

Stickstoff-Titan.

So lange die Titanwürfel für das reine Titan gehalten wurden, war es, bei der Ähnlichkeit der Farbe, ein verzeihlicher Irrthum, auch die zuerst von H. Rose aus dem Ammoniak-Titanchlorid dargestellte kupferfarbene Substanz dafür zu halten, wiewohl ein einziger quantitativer Verbrennungsversuch gezeigt hätte, dass man von 100 Theilen davon nicht 166 Titansäure erhält, wie man erhalten müsste, wäre dieser Körper reines Titan, sondern nicht ganz 120 Titansäure, dass also fast 28 Procent darin etwas Anderes sind, als Titan. Dieser andere Körper ist Stickstoff. In der That, das nach Liebig's Methode [2]) aus dem Ammoniak-Titanchlorid durch Erhitzen desselben in Ammoniakgas dargestellte Titan ist Stickstoff-Titan, zusammengesetzt nach der Formel Ti^3N^2. Es ist also in der Zusammensetzung verschieden von dem in den Würfeln enthaltenen. Auch erkennt man bei näherer Vergleichung, dass sie beide in der Farbe wesentlich verschieden sind; bei dem Stickstofftitan ist sie mehr kupferroth, bei den Würfeln hat sie einen starken Stich ins Gelbe. Namentlich ist diese viel gel-

1) Annalen der Chemie und Pharmacie 47. p. 122.
2) Poggend. Annal. XXI. p. 159.

bere Farbe bei manchen, sehr glänzenden Würfeln deutlich, die vielleicht völlig ohne Luftzutritt erkalteten und darum nicht anlaufen konnten.

Mit Kalihydrat geschmolzen, entwickelt das Stickstofftitan reichlich Ammoniak, eben so beim Glühen in Wasserdampf. In Chlorgas erhitzt, verbrennt es zu Titanchlorid, aber selbst in inniger Vermengung mit Kohle bildet es dabei keine Krystalle von Titan-Cyanchlorid, wie schon oben erwähnt wurde.

Zur Bestimmung seiner quantitativen Zusammensetzung war es hinreichend, den Titangehalt darin durch Oxydation zu Titansäure zu ermitteln und aus dem Verlust den Stickstoff zu berechnen.

Die Verbrennung geschah in einem Platintiegel über der Spirituslampe und erforderte zur Vollendung jedes Mal über eine Stunde. Zuerst liefen die Blättchen stahlfarben an und dann verglimmten sie. Dabei zeigte sich die Erscheinung, dass in einer gewissen Periode der Oxydation die Stückchen mit Geräusch zu zerspringen anfingen, und zwar immer erst, als die Verbindung schon fast vollständig zu Titansäure oxydirt war und die Hitze verstärkt wurde, so dass es aussieht, als ob die Erscheinung mit den von meinem ausgezeichneten Freunde so schön dargelegten Übergängen der einen Titansäure-Modification in die andere im Zusammenhang stehe. Die gebildete Titansäure war heiss citrongelb, nach dem Erkalten gelblichweiss, während die auf diese Weise aus den Würfeln gebildete stets heller oder dunkler zimmtbraun war. Bei 500facher Vergrösserung zeigte sich die erstere deutlich krystallinisch, durchscheinend.

0,276 Grm. in dichten, glänzenden, von der Glasfläche, worauf sie sich gebildet hatten, abgelösten Blättchen gaben 0,334 Grm. Titansäure, entsprechend 72,76 Proc. Titan.

0,2345 Grm. in glänzenden Blättchen von anderer Darstellung gaben 0,2810 Titansäure = 72,02 Titan.

0,646 Grm. als dunkel kupferfarbenes Pulver gaben 0,773 Titansäure = 71,94 Titan.

Das Mittel aus diesen drei Zahlen ist 72,24 Proc. Titan, also 27,76 Proc. Stickstoff.

Dies entspricht der Formel $Ti^5 N^2$, nach welcher dieses Stickstofftitan in 100 Th. enthalten muss:

Titan	72,1
Stickstoff	27,9

Diese ist aber nicht die einzige, isolirt darstellbare Verbindung zwischen Stickstoff und Titan; ich habe gefunden, dass es deren noch zwei andere gibt. Alle diese Verbindungen zeigen, wie die Würfel, die eigenthümliche Erscheinung, als Pulver mit leicht reducirbaren Metalloxyden vermischt und zum Glühen erhitzt, sich unter heftiger, sprühender Feuer-Entwickelung zu oxydiren und das andere Metall zu reduciren. Alle vertragen eine mindestens bis zur Kupferschmelzhitze gehende Temperatur, ohne zersetzt zu werden.

Das Stickstoff-Titan Ti N [1]) entsteht, wenn man Titansäure bei starker Glühhitze einem Strom von trocknem Ammoniakgas aussetzt und darin erkalten lässt. Die Verbindung ist ein dunkelviolettes Pulver mit einem Stich ins Kupferfarbene, wie Pulver von sublimirtem Indigo. Wendet man ganze Stücke von Titansäure an, so erhält man die Verbindung in dunkelviolett kupferfarbenen, metallisch glänzenden Stücken. Allein die Verwandlung bleibt dann gewöhnlich nur oberflächlich. Selbst Krystalle von Rutil werden auf diese Weise an der Oberfläche dunkel kupferroth, im Innern schwarz.

0,549 Grm. durch Glühen an der Luft oxydirt, gaben 0,591 Titansäure. Dies gibt:

	Gefunden.	Berechnet nach Ti N.
Titan	64,66	63,269
Stickstoff	35,34	36,731

Der Mangel an besserer Übereinstimmung hat darin seinen Grund, dass diese Verbindung beim längeren Glühen in Ammoniakgas oder in Wasserstoffgas, welches letztere bei ihrer Bildung durch partielle in der Hitze für sich erfolgende Zersetzung von Ammoniak frei wird, anfängt, Stickstoff zu verlieren und sich in die folgende Verbindung zu verwandeln. Nach dem Glühen in Wasserstoffgas gab eine Portion 65,95 Titan, und nach nochmaligem Glühen in Ammoniakgas eine andere 66,6.

Das Stickstoff-Titan Ti^5N^3 entsteht, wenn man die Verbindung Ti^3N^2

1) Um das schlecht lautende Wort Stickstoff in Zusammensetzungen zu vermeiden, möchte es wohl am besten sein, die Stickstoffmetalle in Zukunft *Nitrete* (von Nitretum) zu nennen, also zu sagen *Titannitret* etc.

in einem Strom von getrocknetem Wasserstoffgas einer heftigen Glühhitze aussetzt und in dem Gasstrom erkalten lässt. Noch unter der Glühhitze beginnt der Theil vom Stickstoff, den die Verbindung verliert, in Form von Ammoniak wegzugehen, was also ein neuer Fall von Ammoniak-Bildung ist. Hat man das kupferrothe Stickstofftitan in glänzenden Blättern angewendet, so erhält man die neue Verbindung in schön messinggelben, fast goldfarbenen, stark metallglänzenden Blättchen. Pulverförmig ist sie bronzefarben, metallisch schimmernd.

0,3665 Grm. gaben beim Verbrennen 0,452 Titansäure.

0,213 Grm. von anderer Darstellung gaben 0,262 Titansäure.

Diess gibt:

	I.	II.	Berechnet nach Ti^5N^3
Titan	74,13	73,94	74,16
Stickstoff	25,87	26,06	25,84.

Dieselbe Verbindung scheint zu entstehen, wenigstens der Farbe nach zu urtheilen, wenn man Titansäure in einem Strom von Cyangas oder von Blausäuredampf glüht. In beiden Fällen erhält man einen metallglänzenden Körper, ungefähr von der Farbe von Glockenmetall, aber innig gemengt mit Kohle, welche wohl auch die Abweichung in der Farbe bedingt. Bei der Darstellung mit Blausäuredampf bildete sich Cyanammonium und die Stückchen waren meist mit russartiger Kohle belegt. Bei der mit Cyangas dargestellten dagegen war keine Kohle sichtbar. Sie kam aber zum Vorschein und blieb zurück, als die Verbindung in Chlorgas verbrannt wurde. Hierbei bildete sich nur Titanchlorid und keine Spur der krystallisirten Cyanid-Verbindung, zum Beweise, dass dieses Stickstofftitan das in den Würfeln enthaltene Cyantitan nicht enthält. Auffallend ist es indessen, dass es auf diesem Wege nicht entsteht.

Dieselbe Verbindung scheint ferner zu entstehen, wenn man das dunkel violette Stickstofftitan in einem mit Kohlenpulver umgebenen Porzellantiegel einer einstündigen Nickelschmelzhitze aussetzt. Allein die Verwandlung bleibt nur unvollständig, wie bei einem Versuch der Gewichtsverlust von nur 3,6 Procent und unter dem Mikroskop die nicht gleichförmige Beschaffenheit des schwach zusammengesinterten, aber völlig metallisch glänzenden, besonders

an den Berührungsflächen mit dem Tiegel fast goldgelb gewordenen Products zeigte.

Aus dem nun Angeführten geht hervor, dass es vier, in Eigenschaften und Zusammensetzung verschiedene Verbindungen zwischen Stickstoff und Titan gibt; ich halte es aber für sehr wahrscheinlich, dass hier ein ähnliches Verhältniss statt findet, wie bei den Oxydationsstufen mancher Metalle, dass nämlich nur zwei davon selbstständige Verbindungsstufen sind, die beiden anderen aber Verbindungen zwischen diesen. Als die einfachen Stickstoff-Verbindungen des Titans könnten betrachtet werden das in den Würfeln enthaltene, freilich für sich noch nicht dargestellte Stickstofftitan $Ti^5 N$, und zweitens das violett kupferfarbene, welches durch Glühen der Titansäure in Ammoniakgas gebildet wird, $= Ti N$. Die beiden anderen könnten Verbindungen zwischen jenen beiden ersteren sein, wie die folgende Aufstellung zeigt:

die Würfel $= Ti\,Cy + 3Ti^5 N$
das violette $= Ti\,N$
das goldfarbene, $Ti^5 N^3 = 2\,Ti\,N + Ti^3 N$
das kupferfarbene, $Ti^5 N^2 = 3\,Ti\,N + Ti^5 N$.

Es bleibt mir nun noch die Frage zu beantworten übrig, wie eigentlich das reine metallische Titan beschaffen ist. Dieses ist zuerst von Berzelius dargestellt, wiewohl nicht näher untersucht worden. Es ist der schwarze Körper, den er durch Erhitzen von Kaliumtitan-Fluorür mit Kalium erhielt [1]). Ich habe es auf diese Weise dargestellt, indem ich die unter starker Feuer-Erscheinung statt findende Reduction in einem bedeckten Platintiegel über der Spirituslampe vornahm. Die erkaltete Masse wurde mit vielem Wasser übergossen, die leichteren, titansäurehaltigen, grauen Antheile sorgfältig abgeschlämmt und das schwere Pulver zuletzt, zur Entfernung von allem unzersetzt gebliebenen Salz, mit vielem lauen Wasser gewaschen und getrocknet.

Das metallische Titan ist ein dunkelgraues, unkrystallinisches Pulver, sehr ähnlich dem bei gelinder Hitze durch Wasserstoffgas reducirten Eisen. Bei 100-facher Vergrösserung sieht man, dass es aus zusammengesinterten Klumpen besteht und vollkommnen Metallglanz und die Farbe des Eisens hat. Auch durch

1) Poggend. Annal. 4. p. 3.

Druck nimmt er keine Spur von Kupferfarbe an. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es mit einer ausserordentlich glänzenden Feuererscheinung. In eine Flamme gestreut, verbrennt es, noch hoch über derselben, mit demselben blendenden Glanz und demselben Funkensprühen, wie das Uran. Das kleinste, kaum sichtbare Stäubchen bildet einen äusserst glänzenden, sternförmigen Funken. Mit Mennige oder Kupferoxyd vermischt und erhitzt, verbrennt es mit so heftiger Feuerentwickelung, dass die Masse wie ein Schuss sprühend aus der Röhre herausgeschleudert wird. In Sauerstoffgas erhitzt, verbrennt es momentan mit blendendem, blitzähnlichem Feuer. Die entstehende Titansäure ist pulverig, aber bei starker Vergrösserung sieht man, dass sie zusammengesintert, glänzend und krystallinisch ist und hier und da metallisch glänzende, eisengraue Kugeln eingeschmolzen enthält, die ohne Zweifel Titan sind, welches, bei der so momentan statt findenden Verbrennung der Oxydation entgehend, geschmolzen ist. Ich glaube nicht, dass es noch einen anderen Körper gibt, der mit so ausserordentlicher Entwickelung von Licht und Wärme verbrennt, wie das Titan. Ähnlich glänzend ist seine Verbrennung in Chlorgas, welches übrigens bei gewöhnlicher Temperatur darauf nicht wirkt.

Das Titan ist ein Wasser zersetzendes Metall, womit auch die von H. Rose und Regnault beobachtete wasserzersetzende Eigenschaft des Schwefeltitans im Einklang steht. Schon bei 100° fängt es für sich an das Wasser zu zersetzen und schwach Wasserstoffgas zu entwickeln. Von Salzsäure, jedoch erst beim Erwärmen, wird es unter lebhafter Wasserstoff-Entbindung aufgelöst. Die Auflösung ist farblos und enthält wahrscheinlich das Chlorür, TiCl. Ammoniak bildet darin einen schwarzen Niederschlag, wahrscheinlich von Oxydhydrat, welcher aber beim Erwärmen sogleich beginnt Wasserstoffgas zu entwickeln und blau zu werden, wahrscheinlich titansaures Titanoxyd, welches dann bald in weisse Titansäure übergeht.

Was endlich das von Laugier, Berthier u. A. beschriebene angeblich metallische Titan ist, welches sie durch Reduction von Titansäure in Kohlentiegeln bei heftigem Essenfeuer erhielten und theils als messinggelb, theils als kupferroth beschreiben [1]), lasse ich unausgemacht, glaube aber nicht dass es

1) Gmelin's Handbuch 1844, II. p. 431.

metallisches Titan war, man müsste denn bei diesem Körper zweierlei allotropische Zustände annehmen wollen.

Im Zusammenhang mit diesem Gegenstande will ich anhangsweise noch das oben S. 197 erwähnte Cyan-Titanchlorid, ferner eine analoge Cyanwasserstoff-Verbindung und drittens eine neue Darstellungsmethode der Titansäure beschreiben.

1. Cyan-Titanchlorid. Ohne die Fähigkeit des Titanchlorids sich mit Cyanchlorid zu verbinden und ohne die Eigenschaft dieser Verbindung flüchtig und leicht krystallisirbar zu sein, würde man die Titanwürfel wahrscheinlich noch lange für das reine Titan gehalten haben. Es war daher von Interesse sie näher zu untersuchen und auch ihre quantitative Zusammensetzung auszumitteln.

Sie entsteht unmittelbar und augenblicklich, unter starker Wärme-Entwickelung, wenn man gasförmiges Chlorcyan zu Titanchlorid leitet. Nach kurzer Zeit ist letzteres in eine voluminöse, gelbe, krystallinische Masse verwandelt, die man zuletzt durch Bewegen und gelinde Erwärmung vollständig mit Cyanchlorid zu sättigen sucht.

Das Cyan-Titanchlorid ist citrongelb und sehr flüchtig. Noch weit unter 100° fängt es an sich zu verflüchtigen und sich in klaren, citrongelben Krystallen zu sublimiren. Ihre Form scheint ein Rhombenoctaëder zu sein. An feuchter Luft raucht es sehr stark und wird milchweiss, indem es den reizenden Geruch des Cyanchlorids ausstösst. Von Wasser wird es unter heftiger Erhitzung und Entwickelung von Chlorcyangas vollkommen klar aufgelöst. In erwärmtem Titanchlorid ist es löslich und scheidet sich beim Erkalten wieder in Krystallen aus. Es absorbirt unter starker Erhitzung trocknes Ammoniakgas und bildet damit eine tief orangerothe Verbindung, die an feuchter Luft ebenfalls weiss und von Wasser unter partieller Abscheidung von Titansäure gelöst wird.

Das Cyan-Titanchlorid ist nach der Formel $CyCl + 2TiCl^2$ zusammengesetzt, wonach es in 100 Theilen enthalten muss:

Cyanchlorid	24,44
Titanchlorid	75,56

Zur Analyse wurden 3,008 Gramm angewendet, auf die Weise gewo-

gen, dass in einem gewogenen Apparat eine unbestimmte Menge dünn ausgebreiteten Titanchlorids mit Cyanchlorid vollständig gesättigt und das Product gewogen wurde, nachdem durch getrocknete Luft alles überschüssige Cyanchlorid ausgetrieben worden war. Die Verbindung wurde dann vorsichtig in Wasser gelöst und die Titansäure im Sieden durch kaustisches Ammoniak gefällt.

Es wurden 0,964 Grm. geglühter Titansäure erhalten, entsprechend 2,283 Grm. oder 75,89 Procent Titanchlorid.

2. *Cyanwasserstoff-Titanchlorid.* Gleichwie das Titanchlorid die Fähigkeit hat, sich mit Cyanchlorid zu verbinden, so vereinigt es sich auch mit wasserfreier Cyanwasserstoffsäure. Giesst man letztere zu dem Chlorid, so geht die Vereinigung augenblicklich unter Erhitzung und Aufkochen vor sich und beide Flüssigkeiten verwandeln sich in eine pulverige, gelbe Masse. Wegen der Heftigkeit der Einwirkung ist es gut, sie zuvor wenigstens bis zu 0° abzukühlen oder die Blausäure gasförmig zu dem in einer tubulirten Retorte befindlichen Chlorid zu leiten. Nach beendigter Sättigung destillirt man die überschüssige Blausäure bei gelinder Wärme ab und sublimirt dann die Verbindung durch vorsichtiges Erhitzen in den Retortenhals.

Diese Verbindung ist sehr flüchtig und fängt schon unter 100° an sich zu sublimiren.

Ihr Gas condensirt sich zu klaren, citrongelben Krystallen, höchst ähnlich denen des Cyanchlorid-Titanchlorids. Ihre Form ist wie die der letzteren, ein Rhombenoctaëder, theils einfach, theils mit Combinationen. Obgleich die Verbindung vor der Verflüchtigung nicht schmilzt, so vereinigen sich doch die Krystalle bei rascher Sublimation gewöhnlich zu einer zusammenhängenden, beim Erkalten vom Glase abspringenden Masse. An der Luft raucht sie schwach, wird schnell weiss, riecht stark nach Blausäure und zerfliesst zu einer klaren, zähen Masse. Dampfförmig durch ein schwach glühendes Glasrohr geleitet, wird sie zersetzt und belegt das Glas mit kupferfarbenem Stickstofftitan, dunkler wie gewöhnlich durch zugleich abgeschiedene Kohle. Von Wasser wird sie unter heftiger Erhitzung und Entwickelung von gasförmiger Blausäure klar aufgelöst.

Diese Verbindung besteht, wie die Analyse zeigte, aus 1 Aeq. Cyanwasserstoff und 1 Aeq. Titanchlorid $= CyH + Ti\,Cl^2$, sie enthält also 1 Aeq. Titanchlorid weniger als die vorhergehende. Nach dieser Formel enthält sie in 100 Theilen:

100 Theilen:	Cyanwasserstoff	22,14
	Titanchlorid	77,86

3,962 Grm. der Verbindung, in dem Retortenhals, in dem sie sich sublimirt hatte, nach Abschmelzung desselben, gewogen und allmälig in Wasser gelöst, gaben durch Fällung mit Ammoniak bei Siedhitze 1,316 Grm. geglühter Titansäure, entsprechend 3,117 Grm. oder 78,67 Procent Titanchlorid. Eine Verbindung mit 2 Aeq. Titanchlorid würde 87,55 Proc. enthalten.

3. *Darstellung reiner Titansäure.* Man schmilzt sehr fein geriebenen Rutil in einem Platintiegel, der in einem Thontiegel steht, mit der doppelten Gewichtsmenge kohlensauren Kali's zusammen, pulverisirt die Masse, und löst sie in einer Platinschale in der erforderlichen Menge verdünnter Flusssäure auf. Hierdurch bildet sich das von Berzelius beschriebene, sehr schwer lösliche, leicht krystallisirende Fluortitankalium, welches bald sich abzuscheiden beginnt. Man erhitzt dann die Masse, erforderlichen Falles unter Hinzufügung von noch mehr Wasser, zum Sieden, bis sich das Salz wieder aufgelöst hat, und filtrirt dann siedendheiss, wozu man sich gläserner Gefässe bedienen kann, wenn man einen Überschuss von Flusssäure vermieden hat. Beim Erkalten scheidet sich der grösste Theil des Salzes in glänzenden Krystallschuppen ab, so dass die Flüssigkeit zu einem Magma gesteht. Man filtrirt das Salz ab, wäscht es einige Mal mit kaltem Wasser, drückt es zusammen, presst es zwischen Löschpapier und reinigt es durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser. Nach dem Trocknen bildet es eine dem Cholesterin ähnliche, perlmutterglänzende, blättrige Masse. Aus seiner heiss bereiteten Lösung in Wasser wird durch kaustisches Ammoniak schneeweisses, mit Schwefelammonium vollkommen weiss bleibendes titansaures Ammoniak gefällt, welches in Salzsäure leicht löslich ist und durch Glühen, unter Ammoniak-Entwickelung und unter Verglimmen, reine Titansäure gibt.

Das Fluortitankalium hat die sonderbare Eigenthümlichkeit, aus einer kalten Lösung in Wasser durch Ammoniak nicht sogleich gefällt zu werden. Erhitzt man sie aber, so wird der Titangehalt vollständig daraus gefällt. Diesen Umstand kann man mit Vortheil benutzen, um aus der von seiner Bereitung bleibenden Mutterlauge das Eisen auszufällen und so auch aus dieser vollkommen reine Titansäure zu erhalten. Man vermischt diese Mutterlauge mit verdünntem Ammoniak, indem man einen Überschuss davon vermeidet. Hierdurch wird alles Eisenoxyd mit nur sehr wenig Titansäure ausgefällt. Die Flüssigkeit muss dann sogleich vom Eisen-Niederschlag abfiltrirt werden, da selbst bei gewöhnlicher Temperatur auch die Titansäure nach einiger Zeit niederzufallen anfängt. Die Flüssigkeit wird dann zum Sieden erhitzt und dadurch alle Titansäure als reines Ammoniaksalz gefällt.

Eben so anwendbar ist diese Methode zur Darstellung reiner Titansäure aus Titaneisen. Nachdem man es mit kohlensaurem Kali geschmolzen hat, wird die Masse in verdünnter Flusssäure gelöst, wobei der grösste Theil des Eisens als Oxyd zurückbleibt. Wenn das meiste Fluortitankalium auskrystallisirt und durch Umkrystallisiren gereinigt ist, werden die eisenhaltigen Mutterlaugen, zur höheren Oxydation des Eisens, mit Chlorwasser oder einem unterchlorigsauren Salz versetzt und dann wie oben verfahren.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass diese Methode, bei näherer Prüfung und unter Beachtung gewisser Vorsichtsmassregeln, sich auch zur quantitativen Analyse der Titaneisen-Arten anwendbar zeigen werde [1]).

1) Dem Hrn. Dr. Städeler sage ich hier meinen Dank für die grosse Hülfe, die er mir bei dieser Arbeit zu leisten die Gefälligkeit hatte.

